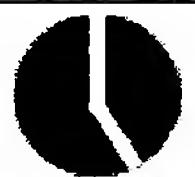



[my account](#) [learning center](#) [patent cart](#) [document ca](#)
[home](#)[research](#)[patents](#)[alerts](#)[documents](#)**CHAT LIVE**

Be Back Shortly!



Mon-Fri 4AM to 10PM ET

Format Examples**US Patent**

US6024053 or 6024053

US Design Patent D0318249**US Plant Patents** PP8901**US Reissue** RE35312**US SIR** H1523**US Applications** 20020012233**World Patent Applications**

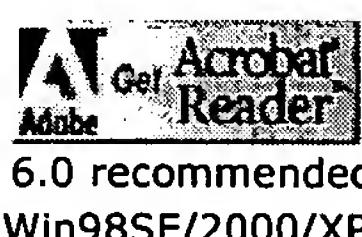
WO04001234 or WO2004012345

European EP01302782**Great Britain Applications**

GB2018332

French Applications FR02842406**German Applications**

DE29980239

Nerac Document Number (NDN)certain NDN numbers can be used
for patents[view examples](#)6.0 recommended
Win98SE/2000/XP**Patent Ordering**[help](#)**Enter Patent Type and Number:** optional reference note
GO

Add patent to cart automatically. If you uncheck this box then you must click on Publication number and view abstract to Add to Cart.

57 Patent(s) in Cart

Patent Abstract[Add to cart](#)

GER 1999-02-11 19731900 CONDUCTIVE LAYER WITH VARIABLE ELECTRIC RESISTANCE, PROCEDURES ABOUT HER/ITS/THEIR MANUFACTURE AND APPLICATION,

INVENTOR- Hoafele, Edelbert, Dr. 76228 Karlsruhe DE**APPLICANT-** Heraeus Sensor-Nite Technik GmbH 63450 Hanau DE**PATENT NUMBER-** 19731900/DE-A1**PATENT APPLICATION NUMBER-** 19731900**DATE FILED-** 1997-07-24**DOCUMENT TYPE-** A1, DOCUMENT LAID OPEN (FIRST PUBLICATION)**PUBLICATION DATE-** 1999-02-11**INTERNATIONAL PATENT CLASS-** H01C00706;

G01N027407; H01C00720; F02D04114; G01N027406D

PATENT APPLICATION PRIORITY- 19731900, A**PRIORITY COUNTRY CODE-** DE, Germany, Ged. Rep. of**PRIORITY DATE-** 1997-07-24**FILING LANGUAGE-** German**LANGUAGE-** German NDN- 203-0417-0212-7

The invention involves a conductive layer on an electrically insulating substratum, with what the conductive layer shows one to the chemical composition of the material of the conductive layer and from the size of the cross-section surface of the conductive layer dependent electric total resistance accordingly along a stream path from the specific resistance. A such conductive layer can be a structured

BEST AVAILABLE COPY

stoker layer for a Gassensor, for example. In order to guarantee continuous, not disjointed transitions in the electric resistance, the conductive layer shows a specific resistance variable along the stream path und/oder a size of the cross-section surface varying along the stream path. To the manufacture of the conductive layer, a platinum is put differently showing coating material und/oder oxidische connections on an electrically insulating substratum in the fat layer or thin film procedure locally.

EXEMPLARY CLAIMS- 1. Conductive layer on an electrically insulating substratum, with what the conductive layer shows one to the chemical composition of the material of the conductive layer and from the size of the cross-section surface of the conductive layer dependent electric total resistance accordingly along a stream path from the specific resistance, through it marked, that the conductive layer shows a specific resistance variable along the stream path und/oder a size of the cross-section surface varying along the stream path. 2. Conductive layer after claim 1, marked by it, that the material of the conductive layer is essentially formed out of platinum or platinum and an oxidische connection from the group Al₂O₃, SiO₂, or the earth alkali oxides or their Mischoxide or mixtures contain, with what the platinum share at least 30 Gew..% and the share of the oxidischen connection at most 70 Gew..% amounts. 3. Method about the manufacture of a conductive layer with variable electric resistance on an electrically insulating substratum, with what the conductive layer shows one to the chemical composition of the material of the conductive layer and from the geometry of the conductive layer dependent electric total resistance accordingly along a stream path from the specific resistance, with what the conductive layer through a fat shift -. or thin film procedure is found, marked through it, that a locally different coating with a platinum takes place und/oder oxidische connections showing coating material along the stream path. 4. Method about the manufacture of a conductive layer after claim 3, marked by it, that once an oxidische coupling of containing fat layer paste, und/oder beside an Anpastmittel platinum, with a coating in the fat layer procedure, several times or in the change printed or aufgesproOht becomes. 5. Method about the manufacture of a conductive layer after claim 4, marked by it, that platinum and oxidische connections of showing fat layer paste the share of the

NO-DESCRIPTORS

 proceed to checkout

Nerac, Inc. One Technology Drive • Tolland, CT • 06084 • USA
Phone +1.860.872.7000 • [Contact Us](#) • [Privacy Statement](#) • ©1995-2006 All Rights Reserved



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 31 900 A 1**

(51) Int. Cl. 6:

H 01 C 7/06

G 01 N 27/407

H 01 C 7/20

// F02D 41/14

(21) Aktenzeichen: 197 31 900.9

(22) Anmeldetag: 24. 7. 97

(43) Offenlegungstag: 11. 2. 99

(71) Anmelder:

Heraeus Sensor-Nite Technik GmbH, 63450 Hanau,
DE

(74) Vertreter:

Kühn, H., Pat.-Ass., 63450 Hanau

(72) Erfinder:

Häfele, Edelbert, Dr., 76228 Karlsruhe, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE 40 25 715 C1

DE 39 37 783 C2

DE 44 04 456 A1

DE 43 11 851 A1

EP 06 57 898 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Leitfähige Schicht mit veränderlichem elektrischen Widerstand, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft eine leitfähige Schicht auf einem elektrisch isolierenden Substrat, wobei die leitfähige Schicht entlang eines Strompfades einen vom spezifischen Widerstand entsprechend der chemischen Zusammensetzung des Materials der leitfähigen Schicht und von der Größe der Querschnittsfläche der leitfähigen Schicht abhängigen elektrischen Gesamtwiderstand aufweist. Eine derartige leitfähige Schicht kann beispielsweise eine strukturierte Heizerschicht für einen Gassensor sein. Um kontinuierliche, nicht sprunghafte Übergänge im elektrischen Widerstand zu gewährleisten, weist die leitfähige Schicht einen entlang des Strompfades veränderlichen spezifischen Widerstand und/oder eine entlang des Strompfades variierende Größe der Querschnittsfläche auf. Zur Herstellung der leitfähigen Schicht wird ein Platin und/oder oxidische Verbindungen aufweisendes Beschichtungsmaterial im Dickschicht- oder Dünnenschichtverfahren lokal unterschiedlich auf ein elektrisch isolierendes Substrat aufgetragen.

DE 197 31 900 A 1

DE 197 31 900 A 1



Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine leitfähige Schicht auf einem elektrisch isolierenden Substrat, wobei die leitfähige Schicht entlang eines Strompfades einen vom spezifischen Widerstand entsprechend der chemischen Zusammensetzung des Materials der leitfähigen Schicht und von der Größe der Querschnittsfläche der leitfähigen Schicht abhängigen elektrischen Widerstand aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der leitfähigen Schicht mit lokal veränderlichem elektrischen Widerstand, sowie deren Verwendung.

Aus DE 43 11 851 A1 und aus DE 44 08 504 A1 sind im Zusammenhang mit Heizerstrukturen für Gassensoren leitfähige Schichten bekannt, die durch zwei unterschiedlich dimensionierte Leiterbahnen einen in begrenzten Partien auf dem Keramiksubstrat unterschiedlichen elektrischen Widerstand aufweisen. Aufgrund dieser Anordnung kann das Substrat bzw. die darauf befindliche Schaltung in einzelnen Feldern unterschiedlich stark aufgeheizt werden. Die beiden Leiterbahnen werden dazu entweder einzeln oder in Reihe bzw. parallel geschaltet angesteuert. Da die Leiterbahnänge L und der Leiterbahnquerschnitt Q in die Berechnung des elektrischen Widerstandes (hier auch als Gesamtwiderstand bezeichnet) R nach der Formel $R = \rho L/Q$ eingehen (mit ρ als spezifischer Widerstand), kann durch eine Änderung von L und Q im Leiterbahn-Layout der elektrische Widerstand des Heizers variiert werden. Für Heizer mit verengtem Leiterbahnquerschnitt erhöht sich der Widerstand R, was bei konstantem Strom zu partiell erhöhter Leistung führt, die als Heizleistung umgesetzt wird. Dieses Design führt jedoch nicht selten zu Schädigungen im Leiterbahnmaterial oder am Substrat. Die technische Lösung in DE 43 11 851 mit zwei Heizern unterschiedlicher Geometrie und damit spezifischer Heizleistung führt zu einer kritischen Stelle mit hoher thermischer Belastung zwischen Pumpzelle und Meßelektroden; bei DE 44 08 504 ergibt sich die vergleichbare Stelle zwischen der ersten und der zweiten Meßelektrode, an der Nahtstelle zwischen den zwei getrennten Heizern, da hier beim Betrieb eine sprunghafte Änderung in der Heizleistung eintritt. Die Anordnung von mehreren Heizerstrukturen ist zudem eine technisch sehr aufwendige Lösung und überdies bei kleiner Bauteilgröße nur begrenzt ausführbar.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung mittels einer einzigen Widerstandsstruktur eine leitfähige Schicht mit kontinuierlichen, nicht sprunghaften Übergängen im elektrischen Widerstand zu schaffen, damit extreme Temperaturgradienten vermieden werden.

Erfindungsgemäß wird die vorgenannte Aufgabe dadurch gelöst, daß die leitfähige Schicht einen entlang des Strompfades veränderlichen spezifischen Widerstand und/oder eine entlang des Strompfades variierende Größe der Querschnittsfläche aufweist. Die Änderung des Widerstandes erfolgt kontinuierlich, ohne sprunghafte Übergänge, so daß beispielsweise in einem geraden Leiterbahnabschnitt von insgesamt 12 mm Länge einzelne Teilabschnitte Widerstände im Bereich von $0,15 \Omega/\text{mm}$ bis $1,0 \Omega/\text{mm}$ aufweisen. Die erfindungsgemäße leitfähige Schicht zeigt also feinabgestimmte Bereiche mit höherem oder niedrigerem Widerstand, die bei Stromfluß zu entsprechender sich kontinuierlich ändernder Temperatur entlang des Strompfades führen.

In der leitfähigen Schicht liegen neben Platin als gut leitfähigem Material oxidische Verbindungen wie beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 , oder der Erdalkalioxide oder deren Mischoxide oder Gemische vor, die den spezifischen Widerstand der Mischung erhöhen. Die kontinuierliche Änderung des elektrischen Widerstands kommt dadurch zustande, daß der Anteil von Platin mindestens 30 Gew.-% beträgt und in

einzelnen, kleinsten Teilabschnitten der leitfähigen Schicht auch bis zu 100% betragen kann, der Anteil der oxidischen Verbindungen in der Leiterbahnstruktur der leitfähigen Schicht jedoch bei maximal 70 Gew.-% liegt.

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen leitfähigen Schicht mit veränderlichem elektrischem Widerstand wird ein Verfahren beansprucht, bei dem die leitfähige Schicht durch ein Dickschicht- oder Dünnschichtverfahren auf ein elektrisch isolierendes Substrat aufgebracht wird, wobei
- 10 entlang des Strompfades eine lokal unterschiedliche Beschichtung mit einem Platin und/oder oxidische Verbindungen aufweisenden Beschichtungsmaterial erfolgt und somit eine Änderung des spezifischen Widerstands entlang dem Strompfad der leitfähigen Schicht erreicht wird. Sowohl bei
- 15 Dickschicht- als auch bei Dünnschichtverfahren wird üblicherweise zur Strukturierung mit Druck- oder Abschattmasken gearbeitet, so daß auf diesem Weg die Querschnittsfläche bzw. Geometrie der leitfähigen Schicht beeinflußt werden kann. Mittels einer entsprechenden Gestaltung derartiger Masken mit stetigen Verengungen oder Erweiterungen der Leiterbahnen oder auch durch die Art oder Dauer der Beschichtung nimmt so die leitfähige Schicht die gewünschte Abmessung, wie Länge, Breite und Dicke an. Bei
- 20 der Querschnittsfläche der leitfähigen Schicht muß auch die Porosität berücksichtigt werden, da die Porosität ebenfalls eine Einflußgröße für den resultierenden Gesamtwiderstand der Schicht ist.

Bei einer Beschichtung im Dickschichtverfahren kommen Drucktechniken, wie Siebdrucken in Frage, aber auch das Aufsprühen. Durch ein- oder mehrmaliges Beschichten mit diesen Auftragstechniken, oder auch durch Aufdrucken und Aufsprühen im Wechsel kann in lokal begrenzten Bereichen die Geometrie der leitfähigen Schicht beeinflußt werden. Werden außerdem in ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Pasten verwendet, so wird dadurch der spezifische Widerstand variiert.

Sowohl für das Aufdrucken, als auch für das Aufsprühen wird mehr oder weniger pastöses Beschichtungsmaterial verwendet, das neben einem Anpastmittel Platin und/oder eine oxidische Verbindung aufweist. Bei sowohl Platin als auch oxidische Verbindungen aufweisenden Pasten liegt der Anteil der oxidischen Verbindung im Bereich von 2 bis 65 Gew.-%, je nachdem welcher spezifische Widerstand für die leitfähige Schicht erzielt werden soll.

Vorteilhafterweise werden bei der Anwendung des Siebdruckverfahrens zur Aufbringung der leitfähigen Schicht auf ein elektrisch isolierendes Substrat die Siebdruckparameter während des Druckvorgangs variiert. Dies führt gezielt zu lokalen Änderungen der Leiterbahn dicke, was eine Änderung des elektrischen Widerstandes in diesem Teilbereich der Leiterbahn nach sich zieht. Wird beispielsweise das Sieb während des Drucks in Druckrichtung minimal entlastet, so steigt die auf das Substrat übertragenen Pastenmenge und damit die Schichtdicke. Entsprechend kann auch durch mehrmaliges Beschichten, sei es durch Drucken oder Aufsprühen, der Leiterbahnquerschnitt und damit der elektrische Widerstand in dieser Partie beeinflußt werden.

Nach dem Auftragen der Schicht im Dickschichtverfahren auf ein elektrisch isolierendes Substrat, beispielsweise aus Al_2O_3 , erfolgt ein Einbrand, der zweckmäßigerweise bei einer Temperatur durchgeführt wird, die um mindestens 100°C höher liegt als die geplante Betriebstemperatur. Damit wird gewährleistet, daß beim späteren Einsatz der leitfähigen Schicht, zum Beispiel als Heizer für Gassensoren, kein wesentliches Nachsintern der Schicht zu erwarten ist.

Wird zur Herstellung der leitfähigen Schicht mit veränderlichem elektrischem Widerstand ein Dünnschichtverfahren ausgewählt, so werden dabei nacheinander Schichten



aus Platin und aus einer oxidischen Verbindung, beispielsweise Al_2O_3 , auf ein Substrat aufgebracht. Als Dünnschichtverfahren kommt Aufdampfen oder Aufsputtern in Frage, wobei die lokal unterschiedliche Materialzusammensetzung der leitfähigen Schicht durch Abschattung einzelner Flächenbereiche der Schicht während des Beschichtungsprozesses gewährleistet wird. Werden derartige Masken während des Beschichtens bewegt, so entstehen kontinuierliche Übergänge in der Schichtfolge und in der Konzentration des Platins bzw. der oxidischen Verbindung.

Leitfähige Schichten der erfindungsgemäßen Art finden bevorzugt Verwendung als Heizerstrukturen für elektrochemische Sensoren, insbesondere Gassensoren. Durch die Einstellung unterschiedlicher Temperaturfelder an einer einzigen Heizerstruktur wird die Anordnung mehrerer Heizelemente, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, vermieden. Als weitere Verwendungsmöglichkeit der leitfähigen Schicht sei auf miniaturisierte, in Teilbereichen durch mehr oder weniger Platinanteil katalytisch wirksame Sensorelektroden verwiesen.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung dient folgendes, anhand der Fig. 1 und 2 erläutertes Ausführungsbeispiel.

Dabei zeigt

Fig. 1 eine leitfähige, strukturierte Schicht als Heizerstruktur mit Zuleitungen auf einem elektrisch isolierenden Substrat;

Fig. 2 einen Ausschnitt der Heizerstruktur aus Fig. 1 mit mehreren, gekennzeichneten Heizzonen.

Gemäß Fig. 1 befindet sich eine leitfähige, strukturierte Schicht, ausgebildet als Heizerstruktur 1 mit zwei geraden Zuleitungen 2, 2' und Kontaktflächen 3 auf einem elektrisch isolierenden Substrat 4 aus Aluminiumoxid. Das Substrat 4 hat eine Länge von etwa 50 mm und eine Breite von 5 mm. Auf dem oberen Teil des Substrats 4 ist in einem Abschnitt von ca. 7 mm die Heizerstruktur 1 angeordnet, die einen nach unten hin geöffneten Kreis mit einem jeweils sichelförmigen linken und rechten Schenkel beschreibt, wobei jeder Schenkel in eine gerade und etwa 1,5 mm breite Zuleitung 2 übergeht. Die Querschnittsfläche der gegenüber den Zuleitungen 2, 2' schmäleren Heizerstruktur 1 beträgt bei einer Schichtdicke von ca. 10 μm 0,005 mm². Das Material für die Heizerstruktur 1 enthält über ihrer gesamten Länge gleichmäßig 65 Gew.-% Pt und 35 Gew.-% einer Mischung der Oxide von Ba, Al und Si. Durch Kontaktieren an den Kontaktflächen 3 wird eine Spannung von 9,6 V angelegt, so daß entlang der Zuleitungen 2, 2' und der Heizerstruktur 1 ein Strom fließt. Die dabei abgegebene Energie setzt sich in Wärme um, d. h. die leitfähige, strukturierte Schicht und insbesondere die Heizerstruktur 1 mit ihrem kleinen Querschnitt erhitzt sich. Innerhalb der annähernd kreisförmig geführten Heizerstruktur 1 wird die Temperatur an je drei gleichmäßig am linken und am rechten Schenkel der Heizerstruktur 1 verteilten Punkten unter Verwendung des Bildes einer Thermokamera ermittelt. Es ergibt sich dabei für den linken und den rechten Schenkel der Heizerstruktur 1 eine Temperatur von $544^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$.

Um den elektrischen Widerstand bzw. die Heizleistung der leitfähigen Schicht, hier ausgebildet als Heizerstruktur 1, zu verändern, wird im Sprühverfahren ein Platinresinat (RP-10003, W. C. Heraeus GmbH) auf den linken Schenkel der annähernd kreisförmigen, offenen Heizerstruktur 1 aufgebracht. Nach anschließendem Einbrennen des Platinresinats bei circa 1100°C wird erneut bei einer angelegten Spannung von 9,6 V der Temperaturverlauf entlang der Heizerstruktur 1 ermittelt. Für den linken Schenkel (Fig. 2 "Zone A") der Heizerstruktur 1 wird nun eine Temperatur von $580^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ gemessen, der rechte Schenkel (Fig. 2 "Zone B") heizt sich auf $548^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ auf.

Beim Erhöhen der angelegten Spannung auf 15 V werden die Unterschiede deutlicher. Der linke Schenkel der Heizerstruktur 1 zeigt dann eine Temperatur von 960°C , der rechte Schenkel heizt sich nur auf 890°C auf. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist in Fig. 2 der linke und der rechte Schenkel der Heizerstruktur 1 mit "Zone A" bzw. "Zone B" gekennzeichnet.

Patentansprüche

1. Leitfähige Schicht auf einem elektrisch isolierenden Substrat, wobei die leitfähige Schicht entlang eines Strompfades einen vom spezifischen Widerstand entsprechend der chemischen Zusammensetzung des Materials der leitfähigen Schicht und von der Größe der Querschnittsfläche der leitfähigen Schicht abhängigen elektrischen Gesamtwiderstand aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähige Schicht einen entlang des Strompfades veränderlichen spezifischen Widerstand und/oder eine entlang des Strompfades variierende Größe der Querschnittsfläche aufweist.
2. Leitfähige Schicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der leitfähigen Schicht im Wesentlichen aus Platin gebildet wird oder Platin und eine oxidische Verbindung aus der Gruppe Al_2O_3 , SiO_2 , oder der Erdalkalioxide oder deren Mischoxide oder Gemische enthält, wobei der Platinanteil mindestens 30 Gew.-% und der Anteil der oxidischen Verbindung maximal 70 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht mit veränderlichem elektrischen Widerstand auf einem elektrisch isolierenden Substrat, wobei die leitfähige Schicht entlang eines Strompfades einen vom spezifischen Widerstand entsprechend der chemischen Zusammensetzung des Materials der leitfähigen Schicht und von der Geometrie der leitfähigen Schicht abhängigen elektrischen Gesamtwiderstand aufweist, wobei die leitfähige Schicht durch ein Dickschicht- oder Dünnschichtverfahren aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß entlang des Strompfades eine lokal unterschiedliche Beschichtung mit einem Platin und/oder oxidische Verbindungen aufweisenden Beschichtungsmaterial erfolgt.
4. Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Beschichtung im Dickschichtverfahren eine neben einem Anpastmittel Platin und/oder oxidische Verbindungen enthaltende Dickschichtpaste einmal, mehrmals oder im Wechsel aufgedruckt oder aufgesprührt wird.
5. Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Platin und oxidische Verbindungen aufweisenden Dickschichtpaste der Anteil der oxidischen Verbindung je nach gewünschtem spezifischen Widerstand im Bereich von 2 bis 65 Gew.-% liegt.
6. Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Beschichtung im Dickschichtverfahren ein Siebdruckverfahren ausgewählt wird, bei dem sich die Siebdruckparameter während des Druckvorgangs verändern lassen.
7. Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Beschichtung im Dickschichtverfahren, insbesondere nach dem Beschichten durch Aufsprühen, ein Einbrand bei einer um mindestens 100°C höheren Temperatur als der späteren Betriebs-



temperatur erfolgt.

8. Verfahren zur Herstellung einer leitfähigen Schicht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Beschichtung im Dünnschichtverfahren nacheinander Platin oder oxidische Verbindungen als Schicht aufgetragen werden, wobei einzelne Abschnitte der Schicht mittels beweglicher Abschattmasken abgedeckt werden. 5

9. Verwendung der leitfähigen Schicht auf einem elektrisch isolierenden Substrat, wobei die leitfähige Schicht einen entlang des Strompfades veränderlichen spezifischen Widerstand und/oder eine entlang des Strompfades veränderliche Geometrie aufweist, als Heizer oder Elektrode für elektrochemische Sensoren, insbesondere für Gassensoren. 10 15

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

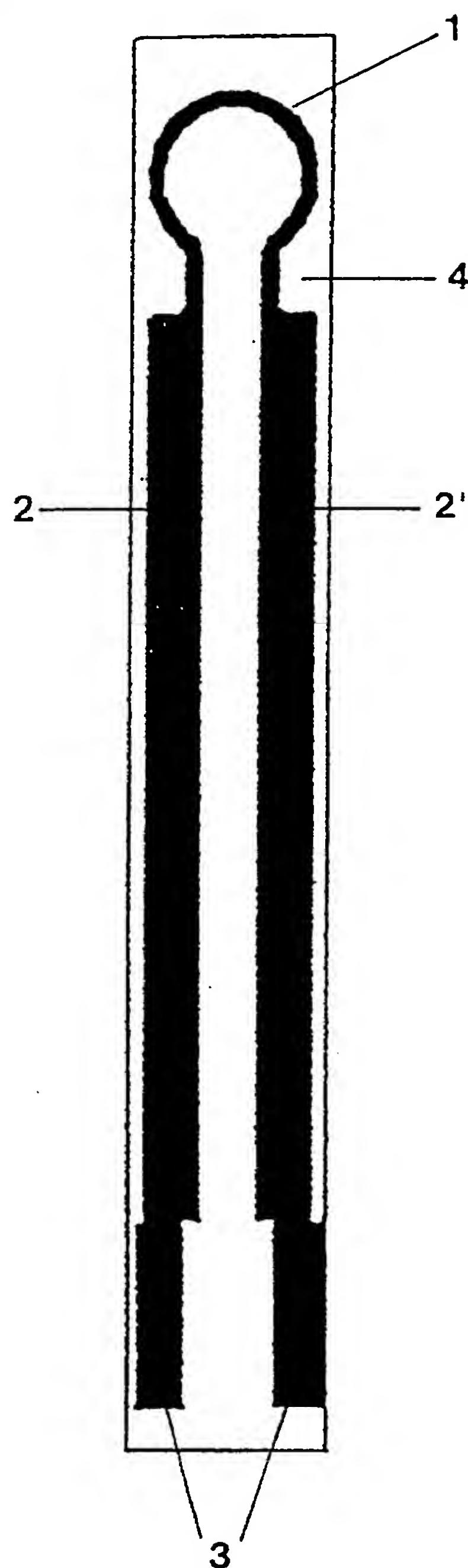


Fig. 2

